

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ CVD НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ МОЛИБДЕНА С ТОНКОПЛЕНЧНЫМИ И ЖИДКИМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ*

Е.А. Тарасов, Н.И. Сеницын, Ю.А. Григорьев, А.А. Буцев

Экспериментально методом CVD осуществлены процессы синтеза углеродных нанотрубок на поверхности подложек из молибдена с применением в качестве катализаторов тонкопленочного железа, а также водных растворов ферритина и ацетата железа. Установлено, что для роста углеродных нанотрубок на поверхности молибдена температура подложки должна быть выше 900°C . На данный момент равномерных пленок из углеродных нанотрубок на поверхности молибденовых подложек получить не удалось. Показано, что образование углеродных нанотрубок на локальных участках поверхности молибдена определяется его структурой, а не типом используемого катализатора. Исследования проведены с использованием растровой электронной и оптической микроскопии.

Ключевые слова: Нанотехнология, углеродные нанотрубки, тугоплавкие металлы, автоэмиссионные катоды, растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладая уникальными физико-химическими свойствами (малые размеры, высокая электропроводность, термическая и химическая стабильность, высокое аспектное отношение), являются привлекательным материалом для создания на их основе кантилеверов атомно-силовых микроскопов [1], сверхчувствительных датчиков газов [2], электрохимических сенсоров ДНК [3], датчиков инфракрасного (теплого) излучения [4] и целого ряда других устройств. Одним из приоритетных направлений в области практического применения УНТ является создание автоэмиссионных катодов для электровакуумных приборов нового класса, отличающихся малыми размерами и сравнительно небольшим значением напряжения питания [5].

*Статья написана по материалам доклада на XV Зимней школе по электронике сверхвысоких частот и радиофизике, Саратов, Россия, 6–11 февраля 2012.

В настоящее время наибольший интерес представляет получение упорядоченных автоэмиссионных структур непосредственно во время проведения процессов пиролиза на рабочей поверхности подложки. При таком подходе сокращается число технологических операций, а также образуются УНТ, которые обладают лучшей адгезией по отношению к подложке, что в свою очередь ведет к более высоким и стабильным автоэмиссионным характеристикам создаваемых катодов. При создании подобных устройств важное значение имеют физико-химические свойства материала подложки, на которой осуществляется рост УНТ, поскольку это играет решающую роль как при самом синтезе нанотрубок, так и при дальнейшей эксплуатации приборов на их основе. Одним из наиболее привлекательных материалов для нужд СВЧ-техники является молибден, который, являясь тугоплавким металлом, обладает низким коэффициентом теплового расширения и способен сохранять свои высокие механические свойства при высоких температурах. При этом теплопроводность молибдена значительно выше, чем у многих тугоплавких материалов, что обеспечивает хороший отвод тепла деталей с большими тепловыми нагрузками [6]. Также стоит отметить тот факт, что в промышленных условиях хорошо отработаны методы механической обработки молибдена, благодаря чему возможно получать детали различных размеров и конфигураций.

На данный момент актуальной становится задача получения тонких пленок из УНТ непосредственно на плоских торцевых поверхностях дисковых подложек, выполненных из молибдена. Предполагается, что такие структуры могут быть использованы в качестве холодных катодов при создании ЛБВ. Обзор литературных источников показал, что за последнее время не опубликовано ни одной работы, посвященной проблеме синтеза УНТ на подложках из молибдена. Однако в [7] отмечалось, что подобные структуры, названные «нитевидными кристаллами графита», были выращены на тугоплавких металлах (в том числе и на молибдене) путем разложения углеводородов над поверхностью подложек при помощи лучистого нагрева. Также указывалось, что для образования указанных структур температура подложки должна быть более 900 °С.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на изучение возможности синтеза УНТ на подложках из молибдена с применением как тонкопленочного железа, так и водных растворов железосодержащих веществ – ферритина и ацетата железа. Показано, что при использовании молибдена в качестве материала подложки температура роста УНТ должна быть более 900 °С. При этом равномерных пленок из УНТ на торцевых поверхностях молибденовых дисковых подложек на данный момент получить не удалось. В ходе сравнительного анализа с эталонными образцами УНТ, выращенных на монокристаллическом кремнии, установлено, что рост УНТ на локальных участках поверхности молибдена определяется структурой подложки.

1. Техника эксперимента

Синтез УНТ осуществлялся методом CVD (chemical vapor deposition) на созданной экспериментальной установке химического осаждения паров углеводородов, внешний вид которой представлен на рис. 1. В конструкции данного оборудования использованы готовые модули и блоки, широко представленные на современном рынке. По сути, установка химического осаждения паров углеводородов (рис. 1) является модернизированным вариантом уже имеющегося оборудования, которое

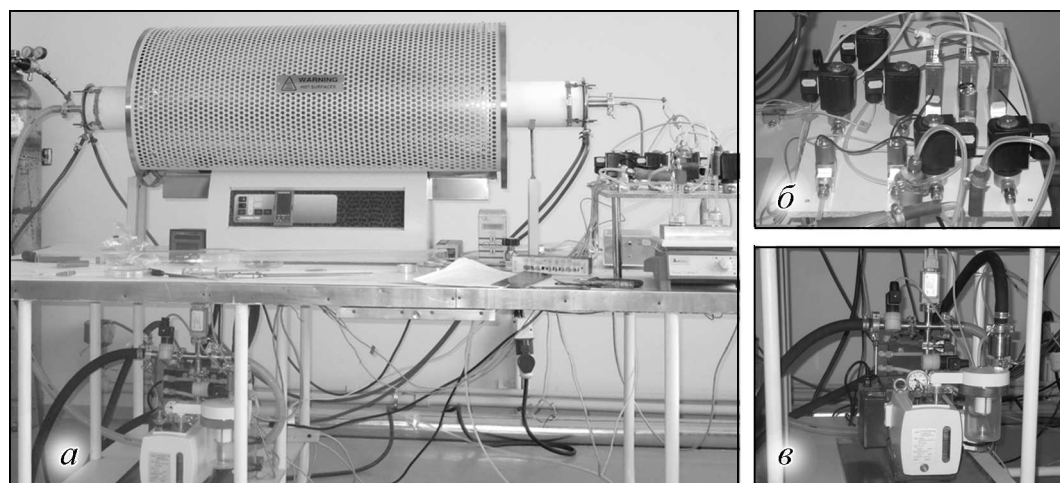


Рис. 1. Установка химического осаждения паров углеводородов: *а* – внешний вид установки, *б* – газовая система установки, *в* – вакуумная система установки

использовалось и продолжает использоваться для проведения экспериментальных работ, касающихся проблем синтеза углеродных наноструктур и создания автоэмиссионных катодов на основе УНТ.

В качестве подложек использовались заготовки из молибдена (марки МЧ), а также пластины монокристаллического кремния ЭКЭС 0.01, которые выполняли роль эталонных образцов как при проведении процессов напыления металлического катализатора, так и при непосредственном росте УНТ. Катализаторами процесса служили тонкие пленки технически чистого железа марки АРМКО, напыленные на рабочую поверхность подложек методом термического испарения в вакууме с резистивным нагревом, а также водные растворы ферритина и ацетата железа (0.02% по массе). Источником углерода служили пары гептана (эталонный нормальный по ГОСТ 25828–83), которые подавались в рабочую зону в потоке газа-носителя (аргон, сорт высший по ГОСТ 10157–79).

Полученные образцы исследовались на растровом электронном микроскопе МРЭМ-100М и металлографическом оптическом микроскопе Olympus VX-51.

2. Обсуждение результатов эксперимента

Авторами отработаны методы получения тонких пленок из УНТ на пластинах из монокристаллического кремния с применением как тонкопленочных [8], так и жидких катализаторов [9]. При этом установлено, что образование УНТ на поверхности кремниевых подложек происходит при температурах порядка 800...870 °С. Поэтому при постановке работы авторы предприняли попытки синтезировать УНТ на молибдене с использованием «традиционных» технологических режимов. Однако, как было установлено, в случае использования молибдена в качестве материала подложки необходимо не только повышать температуру техпроцесса, но и увеличивать толщину пленки металлического катализатора, которая для кремния составляла 7...20 нм.

На рис. 2 представлено РЭМ-изображение наноструктур, полученных на торце дисковой молибденовой подложки при температурах разложения гептана ниже 900°C . В экспериментах использовались относительно толстые пленки каталитического железа (толщиной $70\text{--}100\text{ нм}$). Из рисунка видно, что полученная пленочная углеродная структура не содержит нанотрубок.

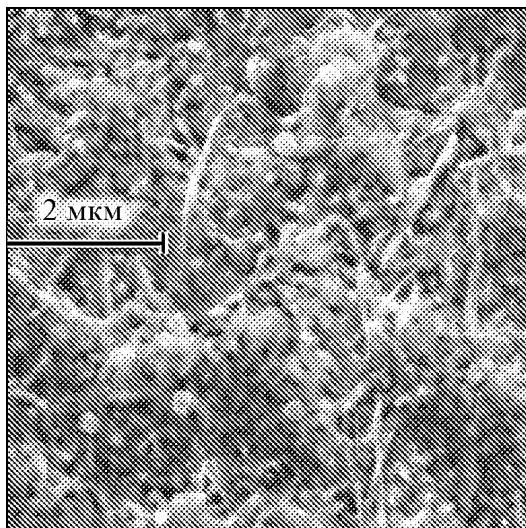


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности молибденовой дисковой подложки после проведения процессов CVD при температуре менее 880°C (толщина пленки каталитического железа 70 нм)

Следующим шагом в проведенных экспериментах стало значительное увеличение температуры нагрева образцов внутри реактора установки (до 950°C) с сохранением значений толщин каталитических слоев железа.

На рис. 3, *а*, *б* представлены оптические изображения торцевых поверхностей молибденовых подложек после проведения процессов CVD. Исследования на оптическом микроскопе проводились в поляризованном свете с применением дифференциально-интерференционного контраста. На фотографиях четко видны темные области, которые, как было показано при дальнейшем анализе на РЭМ (рис. 4), представляют собой локальные участки тесно переплетенных УНТ площадью $200\text{--}500\text{ мкм}^2$. Очевидно, что УНТ не полностью покрывают поверхность подложки и отдельные площадки из УНТ (темные области) расположены на различных удалениях друг от друга.

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения УНТ, синтезированных на молибдене при 950°C с использованием тонкопленочного железа в качестве катализатора (толщиной 70 и 100 нм , соответственно). Сопоставив фотографии 4, *а* и *б*, а также

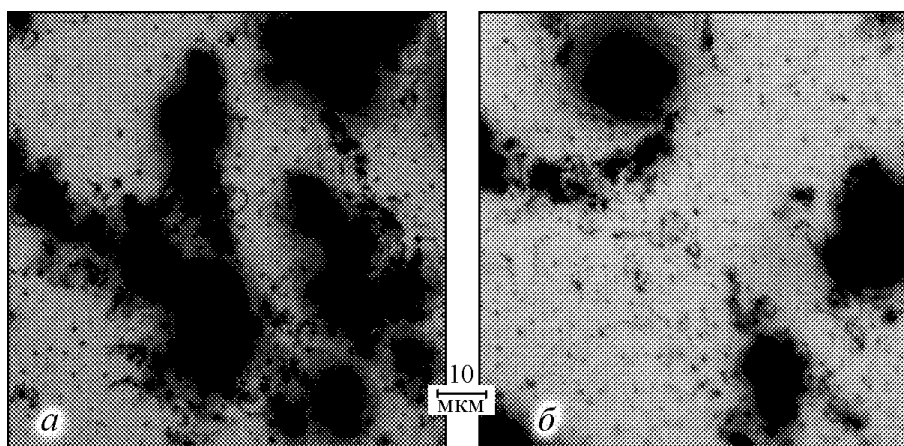


Рис. 3. Оптические изображения поверхности молибденовых подложек после проведения процессов CVD при температуре 950°C : *а* – толщина слоя каталитического железа 70 нм ; *б* – толщина слоя каталитического железа 100 нм . Изображения получены в поляризованном свете с применением метода Номаевского. Темные области на фотографиях являются скоплениями УНТ

3, *a* и *б*, можно заметить, что изменение толщины катализатора не влияет на характер расположения УНТ на торцевой поверхности молибденовых подложек. Таким образом, можно предположить, что важным влияющим параметром при получении УНТ на молибдене является температура техпроцесса, которая должна превышать 900°C , что полностью согласуется с данными работы [7].

На рис. 4, *в*, *г* представлены РЭМ-изображения УНТ, синтезированных на монокристаллическом кремнии при 950°C с использованием тонкопленочного железа в качестве катализатора (толщиной 70 и 100 нм, соответственно). В обоих случаях были получены однородные и относительно ровные по толщине пленки из УНТ. Следовательно, ни увеличение толщины каталитического слоя железа (от стандартных 10...20 нм до установленных 70 или 100 нм), ни повышение температуры техпроцесса до 950°C не приводят к локализации роста УНТ на поверхности кремниевых подложек.

Также были проведены экспериментальные работы по применению двух типов железосодержащих катализаторов (ферритина и ацетата железа) для синтеза УНТ. Данные вещества осаждались на поверхность подложек в виде водных растворов (0.02 % по массе для обоих веществ), затем высушивались и помещались в реактор установки.

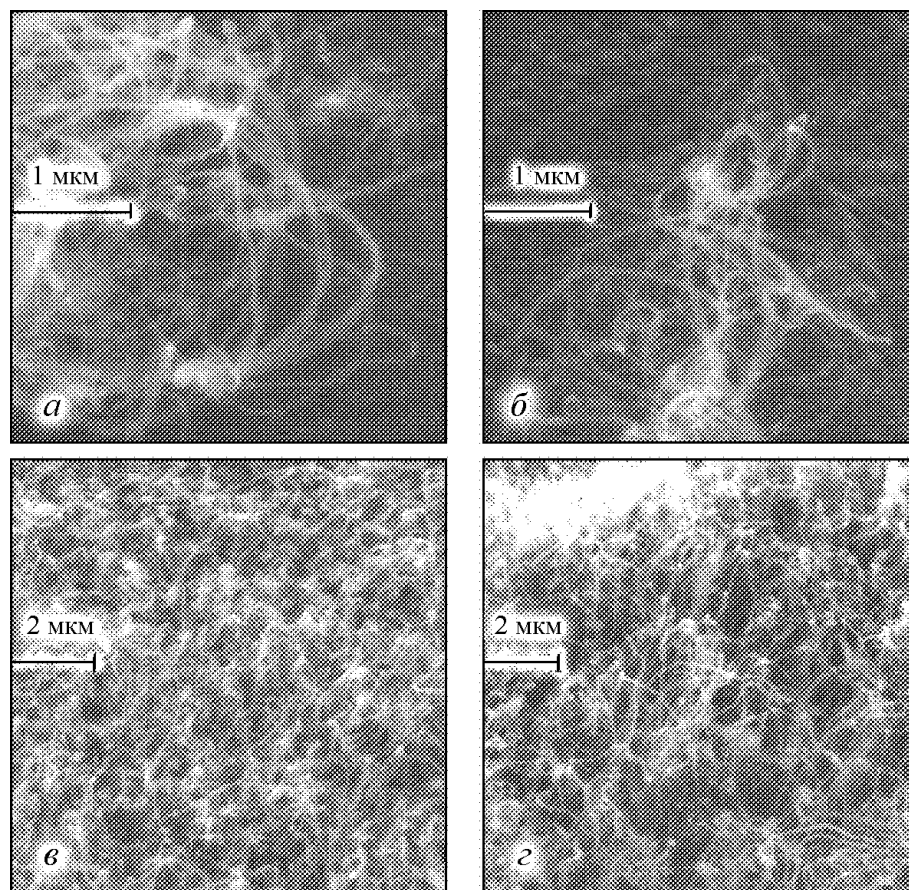


Рис. 4. РЭМ-изображения УНТ, синтезированных при 950°C с применением тонкопленочного железа: *a* – УНТ на молибдене, толщина слоя катализатора 70 нм; *б* – УНТ на молибдене, толщина слоя катализатора 100 нм; *в* – пленка из УНТ на монокристаллическом кремнии, толщина слоя катализатора 70 нм; *г* – пленка из УНТ на монокристаллическом кремнии, толщина слоя катализатора 100 нм

На рис. 5, *a* и рис. 5, *б* представлены РЭМ-изображения УНТ, полученных на поверхности молибдена с применением водных растворов ферритина и ацетата железа соответственно. Видно, что, как и в случае использования тонкопленочного железа, рост УНТ наблюдается на отдельных участках, отдаленных друг от друга. Однако необходимо отметить тот факт, что в случае использования ферритина образовались относительно толстые УНТ диаметром от 70 до 90 нм.

На рис. 5, *в* и рис. 5, *г* представлены РЭМ-изображения УНТ, полученных на пластинах монокристаллического кремния с применением водных растворов ферритина и ацетата железа, соответственно. Как видно из фотографий, степень использования поверхности кремниевой подложки выше, чем для молибдена. Стоит отметить, что в данном случае также наблюдается неравномерность расположения образовавшихся пленок из УНТ. Подобное уже наблюдалось при проведении более ранних экспериментов (при меньшей температуре синтеза УНТ). По-видимому, это связано с несовершенством применяемых методов нанесения жидких катализаторов на поверхность подложек.

Таким образом, в ходе проделанных экспериментов подтверждена возможность синтеза УНТ методом CVD на молибдене с применением тонкопленочного же-

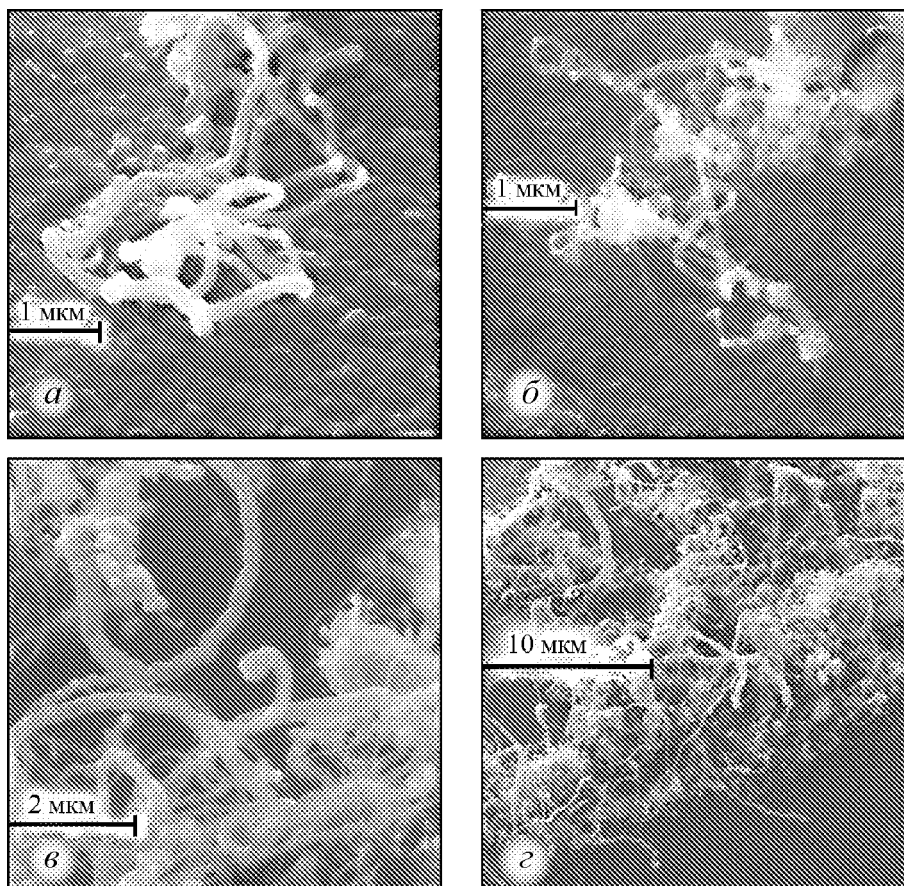


Рис. 5. РЭМ-изображения УНТ, синтезированных при 950°С с применением водных растворов железосодержащих веществ: *a* – УНТ на молибдене, катализатор – ферритин; *б* – УНТ на молибдене, катализатор – ацетат железа; *в* – УНТ на монокристаллическом кремнии, катализатор – ферритин; *г* – УНТ на монокристаллическом кремнии, катализатор – ацетат железа

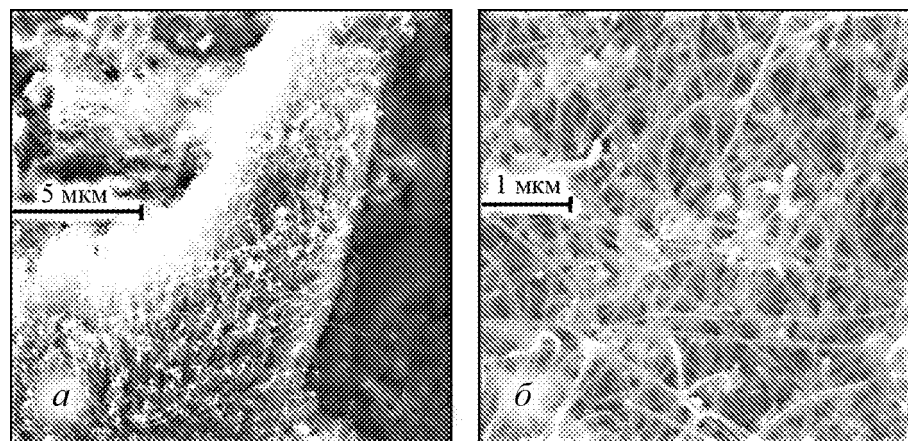


Рис. 6. УНТ на титановой подложке, поверхность которой предварительно обработана при помощи пескоструйного аппарата: *а* – РЭМ-изображение поверхности нанотрубной пленки; *б* – РЭМ-изображение отдельных УНТ

леза, ферритина и ацетата железа в качестве катализаторов. Показано, что температура техпроцесса является одним из ключевых параметров, который определяет сам факт образования нанотрубных структур на поверхности молибденовых подложек. Сравнив результаты, полученные для молибдена и монокристаллического кремния, можно отметить, что рост УНТ на локальных участках на поверхности подложек из молибдена определяется ее структурой, а не типом используемого катализатора (чистого железа или его соединений).

Следует упомянуть о проведенных экспериментах по синтезу УНТ на поверхности другого тугоплавкого металла – титана. Этот материал представляет определенный интерес для перспективных применений в вакуумной электронике. Известно, что при проведении процессов CVD титан используется для создания двойных [10] и тройных [11] каталитических пленочных систем с целью повышения эффективности процессов образования и роста УНТ. Поверхность титановых подложек предварительно подвергалась пескоструйной обработке, а затем на нее напылялся каталитический слой железа толщиной 12 нм. На рис. 6, *а*, *б* представлены РЭМ-изображения УНТ, полученных на данной поверхности. Важен тот факт, что технологические режимы синтеза УНТ на титане оказались полностью идентичными режимам, которые успешно используются при получении УНТ на монокристаллическом кремнии.

Заключение и выводы

Экспериментально осуществлены процессы синтеза углеродных нанотрубок на поверхности подложек из молибдена с применением в качестве катализаторов тонкопленочного железа, а также ферритина и ацетата железа. Установлено, что для роста УНТ на поверхности молибдена температура подложки и, соответственно, катализатора должна быть выше 900°C , а увеличение толщины каталитического слоя металла не оказывает влияния на однородность покрытия поверхности молибденовых подложек углеродными нанотрубками. Из сравнения результатов, полученных для роста УНТ на поверхности молибдена и монокристаллического кремния, сле-

дует, что синтез УНТ на локальных участках поверхности молибдена определяется структурой подложки, а не типом используемого катализатора (чистого железа или его соединений).

Возможно, что эффект локального роста УНТ на молибденовой подложке связан с образованием локальных участков карбида M_2C [12]. Однако данный вопрос нуждается в дальнейшем изучении и проведении дальнейших экспериментальных работ. Поэтому целью исследований остается влияние механизма взаимодействия каталитических частиц с подложками из тугоплавких металлов. При этом встают вопросы о подготовке поверхности молибденовых подложек при помощи механической обработки (например, шлифовки или полировки) для создания наиболее благоприятных условий формирования частиц катализатора при нагреве до температуры синтеза УНТ, а также о получении на рабочей поверхности барьерных слоев (например, хрома или ванадия), препятствующих образованию карбидов в подложке. Возможно, одним из удачных решений, оптимизирующих процессы роста УНТ на подложках из молибдена, может оказаться применение многокомпонентных катализаторов [13]. Показана возможность синтеза УНТ методом CVD на подложках из титана с применением технологических режимов, аналогичных синтезу УНТ на подложках из монокристаллического кремния.

Библиографический список

1. *Cattien V. Nguyen, Qi Ye, M. Meyyappan.* Carbon nanotube tips for scanning probe-microscopy: Fabrication and high aspect ratio nanometrology // *Measurement Science and Technology.* 2005. Vol. 16, № 11. P. 2138.
2. *Ting Zhang, Syed Mubeen, Nosang V. Myung, Marc A. Deshusses.* Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors // *Nanotechnology,* 2008. Vol. 19, № 33. P. 332001.
3. *Qi Dong Zhang, Benoit Piro, Vincent Noel, Steeve Reisberg and Minh-Chau Pham.* Applications of carbon nanotubes to electrochemical DNA sensors: A new strategy to make direct and selective hybridization detection from SWNTs // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology.* 2010. Vol. 1, № 4. P. 045011.
4. *Lin Xiao, Yuying Zhang, Yang Wang, Kai Liu, Zheng Wang, Tianyi Li, Zhe Jiang, Junpeng Shi, Liang Liu, QunQing Li, Yonggang Zhao, Zhenghe Feng, Shoushan Fan and Kaili Jiang.* A polarized infrared thermal detector made from super-aligned multiwalled carbon nanotube films // *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22, № 2. P. 025502.
5. *Елецкий А.В.* Холодные полевые эмиттеры на основе углеродных нанотрубок // *Успехи физических наук.* 2010. Т. 180, № 9. С. 897.
6. *Волкова З.П., Хотин В.М.* Технология электровакуумных материалов. Л.: Энергия, 1972. 216 с.
7. *Дерягин Б.В., Федосеев Д.В.* Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1977. 116 с.
8. *Тарасов Е.А., Буянова З.И., Синицын Н.И., Торгашов Г.В., Самарский М.В.* Синтез тонких пленок из углеродных нанотрубок методом пиролитического разложения углеводородов в присутствии катализатора // *Всероссийская конференция с элементами научной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых*

«Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области микро- и наноэлектроники» (22–27 ноября 2010, БашГУ, Уфа): Лекции и научные статьи / Отв. ред. С.С. Гоц. Уфа: РИЦ БашГУ, 2011. С. 220.

9. *Tarasov E.A.* The use of liquid catalysts for synthesis of carbon nanotubes // Материалы Международной научно-практической Интернет-конференции «Молодые ученые за инновации: создавая будущее» в рамках Международного Интернет-фестиваля молодых ученых, 27–29 апреля 2011, СГТУ, Саратов) / Под ред. Л.А. Скворцовой. Саратов: Изд-во СГТУ, 2011. С. 31.
10. *Yoshikazu Nakayama, Lujun Pan and Goichi Takeda.* Low-temperature growth of vertically aligned carbon nanotubes using binary catalysts // *Japanese Journal of Applied Physics.* 2006. Vol. 45, № 1A. P. 369.
11. *Shang N.G., Tan Y.Y., Stolojan V., Papakonstantinou P. and Silva S.R.P.* High-rate low-temperature growth of vertically aligned carbon nanotubes // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 21, № 50. P. 505604.
12. Диаграммы состояний двойных металлических систем. Справочник в трех томах / Под общей редакцией академика РАН Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1.
13. *Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.* Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology.* 2004. Т. 18, № 10. С. 24.

*СФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН
ОАО «НПП «Алмаз»»*

*Поступила в редакцию 13.03.2012
После доработки 24.05.2012*

THE CARBON NANOTUBES GROWN ON MOLYBDENUM SUBSTRATES BY CVD-METHOD USING THIN METAL FILMS OF IRON AND WATER SOLUTIONS OF FERRIFEROUS SUBSTANCES AS CATALYSTS

E.A. Tarasov, N.I. Sinitsyn, Y.A. Grigoriev, A.A. Bourtsev

The synthesis of carbon nanotubes is carried out on the surface of molybdenum substrates by CVD-method using thin-film iron and water solutions of ferritin and iron acetate as catalysts sources. It is found that the temperature of process technology in the synthesis of carbon nanotubes on molybdenum substrates must be above 900 °C. At this point, only non-uniform films of carbon nanotubes on the surface of molybdenum substrates were obtained. It is shown that the formation of carbon nanotubes in the local areas of the surface of molybdenum determined by its structure but not the type of catalyst used. Obtained samples were investigated by means of scanning electron microscopy and optical microscopy.

Keywords: Nanotechnology, carbon nanotubes, refractory metals, field emission cathodes, scanning electron microscopy, optical microscopy.



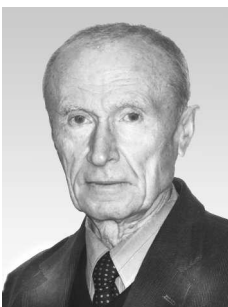
Тарасов Евгений Александрович – окончил машиностроительный факультет Саратовского государственного технического университета (2010), аспирант Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. Область научных интересов: вакуумная электроника и микроэлектроника, углеродные наноматериалы, электронная и оптическая микроскопия. Имеет более 10 научных публикаций.

410019 Саратов, ул. Зеленая, д. 38
Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН
E-mail : reqaet@yandex.ru



Синицын Николай Иванович – окончил физический факультет Саратовского государственного университета (1960), доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Саратовского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. Лауреат Государственной премии Российской Федерации. Область научных интересов: вакуумная электроника, твердотельная электроника, микро- и наноэлектроника. Имеет более 100 научных публикаций.

410019 Саратов, ул. Зеленая, д. 38
Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН
E-mail: grig@soire.renet.ru



Григорьев Юрий Алексеевич – окончил физический факультет Саратовского государственного университета (1960), ведущий научный сотрудник Саратовского филиала Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, доктор физико-математических наук. Область научных интересов: вакуумная электроника и микроэлектроника, электронная оптика интенсивных электронных пучков. Имеет более 100 научных публикаций.

410019 Саратов, ул. Зеленая, д. 38
Саратовский филиал Института радиотехники и электроники
им. В.А. Котельникова РАН
E-mail: grig@soire.renet.ru



Бурцев Антон Александрович – родился в Энгельсе, окончил Саратовский государственный технический университет. После окончания СГТУ работает в ОАО «НПП «Алмаз»» начальником лаборатории. Защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук в СГТУ (2011) по специальности «Вакуумная и плазменная электроника». Автор 14 научных статей по экспериментальному исследованию и технологии получения автоэмиссионных катодов.

410033 Саратов, ул. Панфилова, д. 1
ОАО «НПП «Алмаз»»
E-mail: antonbourtsev@rambler.ru